

Detergent particulate production containing enzyme and bleaching agent - by granulating or compacting peracid-containing oxidation component in presence of water and nonionic surfactant and mixing with enzyme

Patent Number : DE19644591

International patents classification : C11D-003/386 C11D-003/395 C11D-011/00 C11D-003/39

• Abstract :

DE19644591 A Production of a particulate detergent or cleaning agent containing both an enzyme and a bleaching agent comprises (i) granulating or compacting a peracid-containing oxidation component (and optionally also an inert solid) in presence of water and a liquid nonionic surfactant; and then (ii) mixing with a granulated enzyme and optionally also other particulates.

ADVANTAGE - The activity of both additives is largely retained during production and storage of the detergent and the process is simple and economical. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19644591 A1 19980430 DW1998-23 C11D-003/395 7p * AP: 1996DE-1044591 19961026
WO9818899 A2 19980507 DW1998-24 C11D-003/386 Ger AP: 1997WO-EP05751 19971017 DSNW: US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-937132 A2 19990825 DW1999-39 C11D-011/00 Ger FD:
Based on WO9818899 AP: 1997EP-0952752 19971017; 1997WO-EP05751 19971017 DSR: AT CH DE DK ES FR GB IT LI NL
Priority n° : 1996DE-1044591 19961026
Covered countries : 19
Publications count : 3

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL ECOLAB GMBH & CO OHG
(HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : HOLDERBAUM T; MERZ T

• Accession codes :

Accession N° : 1998-252130 [23]
Sec. Acc. n° CPI : C1998-078637

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D05-A02 D11-B01A
D11-B02 E10-A04B E31-E
Derwent Classes : D16 D25 E19

• Update codes :

Basic update code : 1998-23
Equiv. update code : 1998-24; 1999-39

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ Aktenzeichen: 196 44 591.4
⑯ Anmeldetag: 26. 10. 96
⑯ Offenlegungstag: 30. 4. 98

⑰ Anmelder: Henkel-Ecolab GmbH & Co oHG, 40589 Düsseldorf, DE

⑰ Erfinder: Holderbaum, Thomas, Dr., 40789 Monheim, DE;
Merz, Thomas, Dr., 40723 Hilden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung enzym- und bleichmittelhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel

⑯ Ein besonders einfaches und wirtschaftlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln sollte bereitgestellt werden, wodurch sowohl Bleichmittel als auch Enzyme in die Mittel eingearbeitet werden können, ohne daß sowohl bei der Herstellung als auch bei anschließender Lagerung der Mittel die Aktivität dieser Inhaltsstoffe unzumutbar abnimmt. Diese Aufgabe wurde im wesentlichen dadurch gelöst, daß man eine persauerstoffhaltige Oxidationsmittelkomponente, gegebenenfalls in Gegenwart inerter Feststoffe, in einem Granulationsmischer beziehungsweise Kompaktor unter Einsatz von Wasser und flüssigem nichtionischem Tensid als Granulationsflüssigkeit granuliert beziehungsweise kompaktiert und anschließend mit der teilchenförmig konfektionierten Enzymkomponente und gegebenenfalls weiteren teilchenförmigen Bestandteilen vermischt.

1
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, die sowohl Enzyme als auch Bleichmittel enthalten, durch Granulation der Oxidationsmittelkomponente und Vermischen mit der teilchenförmig konfektionierten Enzymkomponente und gegebenenfalls weiteren teilchenförmigen Bestandteilen.

Die Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel lässt sich in ihrer einfachsten Form durch Vermischen der einzelnen partikulären Inhaltsstoffe solche Mittel durchführen. Dies kann jedoch, zum Beispiel wegen unterschiedlicher Teilchengrößen und Teilchendichten, zum Entmischen der Inhaltsstoffe und damit nicht gleichbleibender Leistung des Mittels führen. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß manche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch den Kontakt, der sich durch das Vermischen der Einzelsubstanzen ergibt, mit anderen Inhaltsstoffen der gleichen Mittel in ihrem Wirkungsvermögen beeinträchtigt werden, oder durch den Kontakt mit Luftsauerstoff oder in der Umgebungsluft enthaltenem Wasser ihre Wirkung einbüßen. Dies trifft in besonderem Maße für in Wasch- und Reinigungsmitteln normalerweise enthaltene Enzyme zu, die durch den Kontakt mit ebenfalls in solchen Mitteln üblichen Bleichmittelkomponenten inaktiviert beziehungsweise zerstört werden und bereits nach kurzer Lagerung nicht mehr zur Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung der Mittel beitragen können. Übliche Bleichmittel in Form von Oxidationsmitteln auf Sauerstoffbasis werden hingegen durch atmosphärisches Wasser zersetzt beziehungsweise Bleichaktivatoren werden durch Wasser hydrolysiert und stehen dann unter Anwendungsbedingungen nicht mehr zur Verfügung.

Die Sprührocknung als sehr gebräuchliches Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln ist wegen der thermischen Empfindlichkeit der Bleichmittel wie auch der Enzyme nicht dazu geeignet, zur Lösung dieser Probleme beizutragen.

Granulierverfahren zur Herstellung von Wasch- beziehungsweise Reinigungsmitteln sind als Alternative zu Verfahren, die einen Sprührocknungsschritt aufweisen, bekannt. Auch die Überführung zuvor sprühgetrockneter Waschmittelinhaltstoffe in Granulate ist bekannt. Verwiesen werden kann beispielsweise auf das aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 339 996 bekannte Verfahren, in dem ein aus Waschmittelkomponenten bestehendes, durch Sprührocknung erhaltenes Granulat in einen Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator eingeschüttet und dort bei hoher Geschwindigkeit der Mischwerkzeuge sowie des Messers pulverisiert wird. Danach läuft der Mischer mit einer geringeren Geschwindigkeit der Mischwerkzeuge und des Messers, währenddessen als Granulierhilfsmittel Wasser aufgesprührt wird. Nach dem Aufsprühen läuft der Mischer mit einer mittleren Geschwindigkeit von Mischwerkzeugen und Messer, um aus den festen und flüssigen Bestandteilen ein Granulat zu bilden. Nach der Beendigung der Granulation wird ein feinteiliges amorphes Natrium-Aluminium-Silikat in den Mischer gegeben, wobei der Mischer mit einer relativ niedrigen Geschwindigkeit der Mischwerkzeuge und des Messers betrieben wird.

Weitere ähnliche Verfahren zum Herstellen granularer Wasch- und/oder Reinigungsmittel sind aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 351 937 und EP 0 340 013 bekannt. Die EP 0 351 937 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen einer Waschmittelzusammensetzung erhöhten Schüttgewichtes. Dabei wird die Granulierung und die Verdichtung in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durchge-

führt. Nach Abschluß der Granulierung ist es möglich, 0,2 bis 5 Gew.-% amorphes oder 3 bis 12 Gew.-% kristallines Aluminiumsilikat bei niedriger Mischergeschwindigkeit zuzugeben, um die Fließfähigkeit zu verbessern, wobei keine weitere Granulierung auftritt. Ähnliche Verfahren, aber mit anderen Zusammensetzungen des Waschmittels, werden in der EP 0 340 013 beschrieben.

Ein weiteres Granulierverfahren zum Herstellen granulierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/23523 bekannt. Hier wird eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischern/Granulatoren durchgeführt. Im ersten, langsamlaufenden Mischer werden 40 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten festen und flüssigen Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert. In einem zweiten, hochtourig laufenden Mischer wird das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in das fertige Granulat überführt.

Ein anderes Verfahren zum Herstellen granulierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 04 475 bekannt. Dieses Verfahren wird ebenfalls in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Verfahrensstufe findet im Gegensatz zu den bereits genannten Verfahren keine Granulierung oder Agglomeration, sondern nur eine Mischung und Beaufschlagung des zugegebenen Pulvers statt. In einer zweiten Verfahrensstufe werden die Ausgangsstoffe aus der ersten Verfahrensstufe in einen zweiten Mischer überführt, wo die pulvelförmigen Ausgangsstoffe durch Energieeintrag verdichtet und die entstehenden Granulate dabei verdichtend gegeneinander gerollt werden. Zum Abbruch der hier stattfindenden Aufbaurollgranulation wird ein feinteiliges Pulver, zum Beispiel Zeolithpulver wie Zeolith NaA zugegeben, um den Rollvorgang zu beenden.

Obzwar die bekannten Verfahren gut zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln beziehungsweise zur Konfektionierung von Teilkomponenten derselben Mittel geeignet sein mögen, erhält man aus den genannten Dokumenten keine Hinweise auf die gleichzeitige stabile Einarbeitung von Bleichmitteln und Enzymen in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Der Erfundung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein besonders einfaches und wirtschaftlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, wodurch sowohl Bleichmittel als auch Enzyme in die Mittel eingearbeitet werden können, ohne daß sowohl bei der Herstellung als auch bei anschließender Lagerung der Mittel die Aktivität der genannten beiden Inhaltsstoffe unzumutbar abnimmt.

Diese Aufgabe wurde im wesentlichen dadurch gelöst, daß man die persauerstoffhaltige Bleichmittelkomponente mit Hilfe von tensidischen Granulationshilfsmitteln in Granulate überführt und teilchenförmig konfektioniertes Enzym zumischte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, die sowohl Enzym als auch Bleichmittel enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die persauerstoffhaltige Oxidationsmittelkomponente, gegebenenfalls in Gegenwart inerte Feststoffe, in einem Granulationsmischer beziehungsweise Kompaktor unter Einsatz von Wasser und flüssigem nichtionischem Tensid als Granulationsflüssigkeit granuliert beziehungsweise kompaktiert und anschließend mit der teilchenförmig konfektionierten Enzymkomponente und gegebenenfalls weiteren teilchenförmigen Bestandteilen vermischt.

Zur Ausführung des Granulationsschrittes, worunter hier auch die Kompaktierung verstanden werden soll, im erfundungsgemäßen Verfahren sind für Granulationszwecke übliche Mischer einsetzbar. Geeignete Mischer sind zum Beispiel Eirich[®] Mischer der Serien R und RV (hergestellt durch Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim, Deutschland), die Fukac[®] FS-G Mischer (hergestellt durch Fukac Powtech Kogyo Co., Japan), die Lödige[®] FM, KM und CB Mischer (hergestellt durch Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Deutschland) oder die Mischer der Drais[®] Serien T oder K-T (hergestellt durch Drais Werke GmbH, Mannheim, Deutschland). Die übliche, zur Granulation benötigte Verweilzeit in diesen Mischern liegt im Bereich von 1 bis ca. 10 Minuten.

Ziel des Granulationsschrittes im erfundungsgemäßen Verfahren ist neben der Einstellung einer Vielzahl von physikalischen Größen, wie Schüttgewicht, Löslichkeit, Wassergehalt, Instantverhalten, Rieselfähigkeit, Benetzbarkeit etc., der kontrollierte Kornaufbau zu einem Vorprodukt, das ohne die Gefahr nachträglicher Entrnischungen mit weiteren Komponenten aufgemischt werden kann. Dies kann auch durch Preßagglomerationsverfahren, die sich in einem sogenannten Kompaktor durchführen lassen, erreicht werden.

Geeignete Kompaktoren sind Walzenkompaktierer zum Beispiel der Baureihen K, CS, G und MS der Firma Bepex (Leingarten, Deutschland), die auch zur Herstellung kleiner Formkörper wie Briketts oder zylinderförmiger Pellets verwendet werden können, Tablettiermaschinen, wie sie zum Beispiel die Firma Fettet[®] (Schwarzenbek, Deutschland) zur Herstellung kleiner Tabletten liefert, oder Flachmatrizenpressender Firma Amandus Kahl[®] (Reinbek, Deutschland).

Die Granulation wird vorzugsweise bei Raumtemperatur beziehungsweise bei der sich durch den Energieeintrag des Mischers beziehungsweise Kompaktors ergebenden Temperatur durchgeführt.

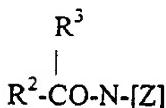
Die im Granulationsschritt des erfundungsgemäßen Verfahrens hergestellten persauerstoffhaltigen Oxidationsmittel enthaltenden Granulate weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser bis zu 4 mm, insbesondere im Bereich von 0,2 mm bis 1,6 mm und besonders bevorzugt von 0,4 mm bis 0,8 nun auf. Eventuell vorhandene Grobkornanteile, also Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm, insbesondere mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm, werden nach dem Trocknen vorzugsweise abgesiebt und können vorteilhafterweise nach einer Zerkleinerung, die beispielsweise in einer Mühle durchgeführt werden kann, in den Granulationsschritt des Herstellungsverfahrens zurückgeführt werden. Auch die Rückführung von Feinkornanteilen, also Granulaten mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm, ist möglich.

Als teilchenförmige Oxidationsmittel, die erfundungsgemäß dem Granulationsschritt unterworfen werden, werden insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen eingesetzt, wobei Alkaliperboratetrahydrat und Alkaliperboratmonohydrate neben Alkalipercarbonat besondere Bedeutung haben. Weitere geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Persulfate, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrae sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelainsäure oder Diperoxydodecandisäure. Bevorzugt werden Natriumpercarbonat, Natriumpersulfat und/oder Natriumperboratmonohydrat eingesetzt.

Weitere inerte, das heißt weder mit dem Oxidationsmittel noch mit der Granulierflüssigkeit reagierende Feststoffe können ebenfalls in das Granulat eingearbeitet werden. Zu diesen gehören neben den Alkalicarbonaten, -hydrogencarbonaten, -chloriden und -sulfaten beispielsweise Alkalisierungsmittel wie amorphe Alkalisilikate, und anorganische

- Buildersubstanzen wie Alkaliphosphate, kristalline Alkalisilikate sowie feinteilige Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ A, X und/oder P. Bevorzugtes Alkalimischallist in allen Fällen Natrium. Geeignete Zeolithe weisen normalerweise ein Calciumbindevermögen von etwa 100 bis 200 mg CaO/g, das gemäß den Angaben in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Alumosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel NaMSi_xO_{2+x} · yH₂O eingesetzt, in denen M für Wasserstoff oder Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Bevorzugte Werte für x sind 2, 3, und 4. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 164 514 beschrieben. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅ · yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion[®] 15 (Hersteller Rhone-Poulenc) im Handel. Der Anteil solcher weiterer Feststoffe in den das peroxidische Oxidationsmittel enthaltenden Granulaten beträgt vorzugsweise bis zu 80 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf oxidationsmittelhaltiges Granulat.
- Die zum Granulieren des peroxidischen Oxidationsmittels und gegebenenfalls weiterer fester Bestandteile verwendete Granulierflüssigkeit, die vorzugsweise aus rein flüssigen Bestandteilen besteht, aber gewünschtenfalls auch geringe Anteile an festen Bestandteilen in gelöster und/oder suspendierter Form enthalten kann, wird im wesentlichen von Wasser und nichtionischen Tensiden gebildet, die bei der Verfahrenstemperatur, insbesondere bei Raumtemperatur, in flüssiger, das heißt pumpbarer und fließfähiger Form vorliegen. Zu diesen nichtionischen Tensiden gehören Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) an primäre Fetalkohole mit 10 bis 22 C-Atomen und deren Gemische wie Kokos-, Talg- oder Oleylkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und gegebenenfalls 5 PO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO, eingesetzt. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Es können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R¹O(G)_n eingesetzt werden, in der R¹ einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der mittlere Oligomerisierungsgrad n, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10 und liegt vorzugsweise bei 1,2 bis 1,4. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fetalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugs-

weise ethoxylierte oder alkoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylesier, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Weitere geeignete Tenside sind Fettsäurepolyhydroxyamide der Formel



in der $R^2\text{CO}$ für einen aliphatischen Acyrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxylalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäurepolyhydroxyamiden handelt es sich um Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkyldiamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Vorzugsweise leiten sich die Fettsäurepolyhydroxyamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Die flüssigen nichtionischen Tenside können gewünschentlich in Abmischung mit niederen Polyalkylenglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, eingesetzt werden. Bevorzugt niedere Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise bis 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niederem Polyalkylenglykol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 1.

Die Granulierflüssigkeit kann gegebenenfalls bis zu 90 Gew.-% Wasser enthalten. Sie besteht in einer Ausführungsform der Erfindung jedoch vorzugsweise zu mindestens 95 Gew.-% aus nichtionischem Tensid und wird vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf entstehendes Granulat, eingesetzt. Um die Verarbeitung zu erleichtern, kann die Granulierflüssigkeit auf Temperaturen bis zu 40°C erwärmt werden, bevor sie in den Granulationsmischer beziehungsweise Kompaktor eintritt. Vorzugsweise wird sie jedoch bei Raumtemperatur eingesetzt. Sofern die Granulationsflüssigkeit mehrere Inhaltsstoffe aufweist, können diese zusammen oder getrennt, das heißt einzeln, eingesetzt werden.

Das so hergestellte Granulat, welches das persauerstoffhaltige Oxidationsmittel enthält, wird erfahrungsgemäß mit mindestens einem teilchenförmig konfektionierten Enzym vermischt. In Frage kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Culinasen, Amylasen, Pullulanasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder

Cellulase besondere Vorfürcht ist: Der Anteil enzymhaltiger Teilchen im erfahrungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird teilchenförmig konfektionierte Protease zusammen mit teilchenförmig konfektionierter Amylase (z. B. Termamyl® 60T oder Maxamyl® CXT) eingesetzt. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanz eingebettet sein, wie dies zum Beispiel aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 93/07260, WO 93/07263 oder WO 95/02031 bekannt ist. Vorzugsweise wird ein enzymhaltiges Extrudat, das unter Einsatz des aus der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 bekannten Verfahrens erhalten werden kann, eingesetzt. Dabei wird ein durch Vermischen einer wäßrigen Enzymflüssigkeit, die eine gegebenenfalls durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe sein kann, mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenes Enzym-Vorgemisch extrudiert mit anschließender Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät sowie gegebenenfalls Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht. Verwendbare Proteasen sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760, WO 93/05134, WO 93/07276, WO 93/18140, WO 93/24623, WO 94/02618, WO 94/23053, WO 94/25579, WO 94/25583, WO 95/02044, WO 95/05477, WO 95/07350, WO 95/10592, WO 95/10615, WO 95/20039, WO 95/20663, WO 95/23211, WO 95/27049, WO 95/30010, WO 95/30011, WO 95/30743 und WO 95/34627 bekannt. Bevorzugt werden gegenüber oxidativer Schädigung stabilisierte Enzyme, beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym® oder Purafaci® OxP beziehungsweise Duranyl® oder Purafaci® OxAm bekannten Proteasen beziehungsweise Amylase eingesetzt.

Außer dem das peroxidische Oxidationsmittel enthaltenden Granulat, das im fertigen Mittel vorzugsweise in Mengen von 75 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere von 80 Gew.-% bis 90 Gew.-% enthalten ist, und dem teilchenförmig konfektionierten Enzym beziehungsweise den teilchenförmig konfektionierten Enzymen kann ein erfahrungsgemäß hergestelltes Wasch- oder Reinigungsmittel weitere durch einfaches Zumischen einzuarbeitende partikelförmige Bestandteile, die in derartigen Mitteln übliche Inhaltsstoffe aufweisen können, enthalten. Zu diesen gehören beispielsweise weitere Tenside, insbesondere Aniontenside, zusätzliche Buildersubstanzen, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, soil-release-Wirkstoffe, optische Aufheller, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftrstoffe. Die Korngrößenverteilung derartiger Zumischkomponenten sollte aus Homogenitätsgründen nicht grundlegend verschieden von den Korngrößenverteilungen des Granulates, welches das persauerstoffhaltige Oxidationsmittel enthält und des teilchenförmig konfektionierten Enzyms sein.

Die in nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren hergestellten Mitteln enthaltene Bleichmittelkomponente kann neben dem persauerstoffhaltigen Oxidationsmittel auch Bleichaktivatoren enthalten. Die Oxidationskraft obengenannter Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis kann durch den Einsatz von Bleichaktivatoren verbessert werden, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden. Für solche Bleichaktivatoren sind zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylderivate, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylen diamine, insbesondere Tetraacetylhexylenediamin, acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte

Hydantoinc, Hydrazide, Imazole, Hydrotriazinc, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natriumi-isomonanoyloxybenzolsulfonat und Triacetin (Glycerintriacetat), und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet, wobei Tetraacetylenthediamin besonders bevorzugt ist. Durch den Zusatz von Bleichaktivatoren kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten. Bleichaktivatoren sind in erfundungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten. Insbesondere bei noch niedrigeren Temperaturen kann sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490, EP 0 549 271, EP 0 630 964 oder EP 0 693 550 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren zusätzlich zu den oder anstatt der herkömmlichen Bleichaktivatoren, eine Erhöhung der Bleichleistung ergeben. Geeignet sind insbesondere auch die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 195 29 905, DE 195 36 082, DE 196 05 688, DE 196 20 411 und DE 196 20 267 als bleichaktivierende Katalysatoren bekannten Übergangsmetallkomplexe. Bleichaktivierende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, sind in erfundungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0.0025 Gew.-% bis 0.25 Gew.-% enthalten. Die Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren werden bevorzugt nicht in die das peroxidische Oxidationsmittel enthaltende Granulat eingearbeitet, sondern nach bekannten Verfahren, wie beispielsweise im europäischen Patent EP 0 037 026 offenbar, in Teilchenform konfektioniert und mit den übrigen partikulären Bestandteilen des Mittels vermischt.

Als anionische Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Zu den einsetzbaren Anionentensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmekern- oder Talgsäuren. Geeignete Anionentenside vom Sul-

fat-Typ sind schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3.5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Auch Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, zum Beispiel an Oleylalkohol, enthalten können, sind bevorzugt. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 30 bis 60 Gew.-% auf C₁₈, zu 15 bis 40 Gew.-% auf C₁₂, zu 15 bis 25 Gew.-% auf C₁₆, 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₄ und unter 1 Gew.-% auf C₁₀ verteilt sind. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Anionentenside werden vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, in erfundungsgemäß hergestellten Mitteln eingesetzt. Sie werden bevorzugt in Form separater tensidhaltiger granularer Komponenten, die in herkömmlicherweise durch Sprühtröcknung wäßriger Aufschlämungen, durch Sprühneutralisation gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 25 968 oder durch Granulierung und gegebenenfalls gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldungen WO 93/04162 oder WO 94/18303 erhalten werden können, in erfundungsgemäß hergestellte Mittel eingearbeitet.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Nitrotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Als weitere organische Buildersubstanzen kommen polymere Polycarboxylate in Betracht. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymerne, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Gehalt der Mittel an (co)-polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 280 223 beschrieben, erhalten

werden können. Bevorzugt Acetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptosäure erhalten.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke oder Aldehydstärken. Bevorzugt werden jedoch Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon gegebenenfalls in Mischungen mit den Cellulose-Derivaten vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% eingesetzt.

Zu den in erfahrungsgemäß hergestellten Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwassersstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40°C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalosalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt wird Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Die Schaumregulatorwirkstoffe können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel wie in der deutschen Patentanmeldung DE 43 23 411 oder in den internationalen Patentanmeldungen WO 91/12306 oder WO 95/02699 beschrieben, in granularer Teilchenform konfektioniert werden. Der Anteil an Schaumregulatorgranulaten im erfahrungsgemäß hergestellten Mittel kann vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen. In vielen Fällen kann durch eine geeignete Auswahl der nichtionischen Tenside die Neigung zum Schäumen verminder werden, so daß auf den Einsatz von entschäumenden Wirkstoffen gegebenenfalls ganz verzichtet werden kann.

Zu den weiteren Bestandteilen von Waschmitteln gehören auch optische Aufheller. Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminosulfidensulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebauten Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein, z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden vorzugsweise in den als Granulierflüssigkeit eingesetzten Niotensiden gelöst.

In den nach dem erfahrungsgemäß Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmitteln liegen die normalerweise in ihrer Stabilität gefährdeten Inhaltsstoffe Enzym und peroxidisches Oxidationsmittel auch bei längerer Lage-

rung stabil ne
ander vor.

Beispiele

Beispiel 1

9.16 kg pulverförmiges Natriumperborat-monohydrat (Hersteller Degussa AG) und 19,4 kg calciniertes Natriumcarbonat (Hersteller Fa. Matthes & Weber) wurden in einem 10 Lötige Mischer FM 130 D vorgemischt und bei laufendem Messerkranz nacheinander mit 0,43 kg eines 5-fach ethoxylierten Talgfeitalkohols und 0,98 kg eines C₁₂-C₁₄-Fettalkohols mit 7 EO versetzt. Nach Zugabe von 6,9 kg Wasser wurde 15 3 Minuten nachgemischt und in einem Wirbelschichttrockner WSG 5 der Fa. Glatt bis zu einer Produkttemperatur von 80°C getrocknet. Von der Fraktion mit Teilchengrößen von 0,2 mm bis 1,6 mm, die mit einer Ausbeute von 65% erhalten wurde, wurden (bezogen auf entsprechendes Mittel W1) 91,7 Gew.-% mit 0,7% Proteasegranulat und 20 7,5% TAED-Granulat vermischt und mit 0,1% Parfüm besprüht. Das Fertigprodukt W1 besaß ein Schüttgewicht von 850 g/l. Zum Vergleich wurde aus den gleichen Mengen der gleichen Inhaltsstoffe ein Waschmittel V1 hergestellt, wobei man im Unterschied zum erfahrungsgemäßen Verfahren die 25 nichtionischen Tenside ohne Granulationsschritt auf das Natriumcarbonat aufbrachte und das Natriumperborat zusammen mit den übrigen Bestandteilen zumischte.

Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Mittel wurden über 4 Wochen bei 40°C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Danach wiesen die Mittel die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Aktivsauerstoffgehalte und Proteaseaktivitäten, jeweils ausgedrückt in Prozenten des jeweiligen Wertes direkt nach Herstellung, auf.

Tabelle 1: Wirkstoffgehalt [%]

Mittel	M1	V1
Aktivsauerstoffgehalt	99,5	97,5
Proteaseaktivität	94,5	45

Während das Mischprodukt V1 unter diesen Bedingungen einen im Vergleich zum erfahrungsgemäßen Produkt M1 signifikant geringeren, aber noch akzeptablen Gehalt an Aktivsauerstoff aufwies, war seine Proteaseaktivität unzureichend und deutlich unter diejenige des erfahrungsgemäßen Mittels gesunken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, die sowohl Enzym als auch Bleichmittel enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine persauerstoffhaltige Oxidationsmittelkomponente, gegebenenfalls in Gegenwart inerter Feststoffe, in einem Granulationsmischer beziehungsweise Kompaktor unter Einsatz von Wasser und flüssigem nichtionischem Tensid als Gra-

- nulationsflüssigkeit Granuliert beziehungsweise kompaktiert und anschließend mit der teilchenförmig konfektionierten Enzymkomponente und gegebenenfalls weiteren teilchenförmigen Bestandteilen vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Granulationsschritt bei Raumtemperatur beziehungsweise bei der sich durch den Energieeintrag des Mischers beziehungsweise Kompaktors ergebenden Temperatur durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Granulationsschritt hergestellten persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthaltenden Granulate einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 1,6 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 0,8 mm aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel, die dem Granulationsschritt unterworfen werden, insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen, ausgewählt aus Alkaliperborattetrahydrat, Alkaliperboratmonohydrat, Alkalipercarbonat, den Persulfaten, Peroxypyrophosphaten, Citratperhydraten sowie H_2O_2 , liefernden persauren Salze oder organischen Persäuren wie Perbenzoaten, Peroxophthalaten, Dperoxyazelainsäure oder Diperoxydodecandsäure, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel, die dem Granulationsschritt unterworfen werden, Natriumpercarbonat, Natriumpersulfat und/oder Natriumperboratmonohydrat eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil weiterer Feste in das peroxidische Oxidationsmittel enthaltenen Granulaten bis zu 80 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf oxidationsmittelhaltiges Granulat, beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierflüssigkeit bis zu 90 Gew.-% Wasser enthält oder zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu 100 Gew.-% aus flüssigem nichtionischem Tensid besteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Granulierflüssigkeit in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf entstehendes Granulat, einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das das peroxidische Oxidationsmittel enthaltende Granulat mit teilchenförmig konfektioniertem Enzym aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemischen vermischt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil enzymhaltiger Teilchen im Wasch- oder Reinigungsmittel 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-% beträgt.

- Leerseite -